

DETERGENT COMPOSITION

Publication number: JP54034307

Publication date: 1979-03-13

Inventor: OGAWA YASUAKI; YOKOTA TAKAO; AKAZOME GIICHI; MURAI KOUICHI

Applicant: SHIN NIPPON RIKA KK

Classification:

- **international:** C11D3/20; C11D3/20; (IPC1-7): C11D3/20

- **european:**

Application number: JP19770101949 19770824

Priority number(s): JP19770101949 19770824

Report a data error here

Abstract of JP54034307

PURPOSE: To prepare a bio-degradable detergent composition free from phosphorus, by using specific polycarboxylic acid polyethylene glycol ester salt as builder.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Best Available Copy

特開昭54-34307(6)

得るメリットが見出される。

実施例 3

第3表記載の配合組成により液体洗剤組成物を開発した。

これらの液体洗剤を用い、えり布法に従い下記の洗浄条件により洗浄力を評価した結果を第3表に記載する。

洗浄条件									
試験機 ターゴットメーター									
洗浄濃度 20 ml / 30 l									
・ 温度	25 ± 2 °C								
・ 時間		10分							
すすぎ時間		5分							
使用水	水道水								

第3表

組成物	活性剤	ビルダー	トリエタノールアミン	水	評価点	備考					
番号	AS PAE	①	②	③	④	⑤					
31	15	30	-	-	-	1.0	1.0	BeG	0	比較例	
32	15	30	10	-	-	1.0	1.0	-	1.2	本発明	
33	15	20	10	-	-	1.0	1.0	-	0.8	-	
34	15	15	15	-	-	1.0	1.0	-	0.5	-	
35	15	20	-	10	-	1.0	1.0	-	0.5	-	
36	15	20	-	-	10	-	1.0	-	0.4	-	
37	15	20	-	-	-	1.0	1.0	-	0.4	-	
38	15	30	5	-	-	5	1.0	-	0.7	-	
39	15	30	10	-	-	0	1.0	-	1.0	-	
40	-	4.5	-	-	-	-	1.0	-	0	比較例	
41	-	35	10	-	-	-	1.0	1.0	-	0.3	本発明

(注) PAE: ポリオキシエチレンアルキル

エーテル (平均炭素鎖長12),

HLB 13

ビルダーの数字は第1表組成物の左に
対応する

BeG : 残量

第3表に示される様に、液体洗剤組成物に於ても、本発明に係る化合物はビルダーとしてすぐれた性能を有し、活性剤との相乗的洗浄効果を發揮し、活性剤含量を減少する事が可能となる。またビルダー効果を示すトリエタノールアミンを添加しない場合でも本発明化合物のビルダー効果により洗浄力の低下は認められない。

(以上)

Best Available Copy

(注) 評価点は洗浄評価 5 点法により 1 対比較法で採点した。

評価点 +2 明らかにすぐれている

+1 ややすぐれている

0 差がない

-1 やや劣る

-2 明らかに劣る

ビルダーとしてトリポリリン酸ソーダを含有する洗剤組成物を標準とし、その評価点を 0 として比較した。統計的手法により評価点の差が ±0.25 より数字の大きい場合は明らかに両者に有意差があると評価される。+0.25 より大きい程、洗浄力はすぐれており、-0.25 より小さい場合は明らかに洗浄力が劣る事を示している。

特開昭54-34307(5)

第 1 表より、本発明組成物は明らかに洗浄力がすぐれており、本発明に係る(1)式の化合物がビルダーとしてすぐれた効果を発揮している事がわかる。

実施例 2

第 2 表に記載する各種アニオン活性剤及びビルダーを配合する他は実施例 1 と同様の配合組成により洗剤組成物を調製した。

これらの組成物について洗浄効果を試験した結果を第 2 表に示す。

第 2 表

組成物 No.	活性剤 AS LAS	ビルダー (%)						評価点	備考
		T	①	⑤	⑥				
18	20	-	10	-	-	-	0	比較例	
19	20	-	5	5	-	-	+0.4	本発明	
20	20	-	3	7	-	-	+0.7	・	
21	20	-	-	10	-	-	+1.3	・	
22	-	20	10	-	-	-	0	比較例	
23	-	15	10	-	-	-	-0.3	・	
24	-	20	-	10	-	-	+1.1	本発明	
25	-	15	-	10	-	-	+0.8	・	
26	-	10	-	10	-	-	+0.6	・	
27	20	-	-	-	10	-	+1.0	・	
28	15	-	-	-	10	-	+0.8	・	
29	20	-	-	-	-	10	+0.9	・	
30	15	-	-	-	-	10	+0.7	・	

(注) AS : 高級アルコール硫酸エステル

ソーダ

LAS : アルキルベンゼンスルホン酸

ソーダ

T : トリポリリン酸ソーダ

① : 第 1 表組成物 No. 1 のビルダー

⑤ : ' ' No. 5 ' '

⑥ : ' ' No. 6 ' '

第 2 表の結果より本発明に係る化合物はビルダーとしてトリポリリン酸ソーダよりすぐれた性能を有し、トリポリリン酸ソーダの全部または一部を該化合物に代替してもすぐれた洗浄性を示す事は明らかである。更に本発明の化合物は AS、LAS 等のアニオン活性剤に対しすぐれたビルダー効果を示し、アニオン活性剤の配合量を低減し

Best Available Copy

特開昭54-34307(4)

第1表記載の各種ビルダーを下記の配合比により
配合して洗剤組成物を調製した。

洗浄時間 10分

すすぎ時間 5分

洗剤配合組成

アニオン活性剤 20%

(えり布法)

ケイ酸ソーダ 5%

木綿布(巾10cm、長さ20cm)試片を作業衣

ビルダー 10%

のえり部に縫いつけて一定期間着用した後、汚れ

C M C 1%

た試片を取り外しこれを半分に切り、10cm×

芒硝 64%

10cmの1対の試料を得、これを洗浄試験に供す

る。

斯くして得られた洗剤組成物を用い、えり布法

に従い下記の洗浄条件によつて洗浄試験を行ない、

第1表記載の洗浄力評価結果を得た。

洗浄条件

試験機 ターゴットメーター

洗浄濃度 1.4 g/l

温度 25±2°C

第 1 表

組成物名	ビルダー	洗浄評価点
本 発 明	1 無水コハク酸PEG200モノエステル1Na塩	+ 1.3
	2 PEG600 "	+ 1.0
	3 PEG1000 "	+ 0.8
	4 PEG4000 "	+ 0.4
	5 リンゴ酸PEG400 "	+ 1.0
	6 クエン酸PEG200 2Na塩	+ 0.9
	7 PEG1000 "	+ 0.4
	8 無水フタル酸PEG600 1Na塩	+ 0.3
	9 テトラヒドロ無水フタル酸PEG600モノエステル1Na塩	+ 0.3
	10 コハク酸EO5モル付加体モノエステル1Na塩	+ 1.1
	11 無水コハク酸PEG200モノエステル1トリエタノールアミン塩	+ 1.1
	12 クエン酸PEG1000モノエステル2トリエタノールアミン塩	+ 0.3
組成物名	ビルダー	洗浄評価点
比 較 例	13 トリポリリン酸ソーダ	0
	14 リンゴ酸2Na塩	- 1.3
	15 クエン酸3Na塩	- 0.8
	16 コハク酸2Na塩	- 1.2
	17 コハク酸エチレングリコールモノエステル1Na塩	- 0.3

Best Available Copy

特開昭54-34307(3)

ホウ酸ソーダ等と併用しても何ら効果を損なうこと

はない。

以下本発明に係る(1)式の化合物の合成例及び実施例により本発明を説明する。なお単に「%」とあるのは別記しない限り「重量%」を意味するものとせる。

本発明の化合物はアニオン系活性剤、ノニオン系活性剤のいずれとも配合することができ、それらの種類の如何を問わず公知の各種活性剤と任意に配合することができる。該化合物は洗剤ビルダーとして単独で用いることができ、また他の無機系あるいは有機系のビルダーと併用することも可能である。例えばトリポリリン酸ソーダ等のリン系ビルダーと完全に代替し、あるいはその一部を代替することができる。また洗剤組成物に通常添加される各種配合物と共に存してもその効果は何ら損われることはない。

本発明の化合物の洗剤組成物への配合量は特に限定されず、一般的のビルダー添加量と同程度で充

合成例 1

無水コハク酸とポリエチレンクリコール(分子量200)の各1モル量を混合攪拌しつつ、90°C以下で反応させ、ついで徐々に130°Cまで昇温し、系が完全に均一となるまで保持すると、ほぼ定量的にモノエステル化される。同一温度で30分熟成後冷却し得られたモノエステル化物をカセイソーダ水溶液に冷却しながら徐々に滴下し、目的とするコハク酸ポリエチレンクリコールモノエステルナトリウム塩の50%水溶液を得た。

ケン化価：78.7，pH(1%水溶液)：4.8

合成例 2

リンゴ酸とポリエチレンクリコール(分子量400)を各1モル仕込み、酸触媒添加後、180°C、減圧下で反応せしめ理論量の脱水が終了した時点で反応を終結させた。中和は合成例1と同様に行ない、リンゴ酸ポリエチレンクリコールモノエステルNa塩を得た。

ケン化価：49.5，pH(1%水溶液)：4.7

合成例 3

無水フタル酸1モルにポリエチレンクリコール(分子量×600)を等モル仕込み、攪拌下に100°C以下で反応させ、次いで徐々に130°Cまで昇温しそのまま攪拌を続ける。系は均一となりモノエステル化が完了する。30分間同温度で熟成す

る。合成例1と同様に中和してフタル酸ポリエチレンクリコールモノエステルNa塩の50%水溶液を得た。

ケン化価：33.5，pH(1%水溶液)：4.5

合成例 4

コハク酸1モルを4つロフラスコに仕込み、アルカリ触媒添加後、常法によりエチレンオキサイドを150~170°Cの温度で付加させ、コハク酸のエチレンオキサイド5モル付加体を調製した。中和は合成例1と同様にして行ない、目的物の50%水溶液を得た。

ケン化価：33.5，pH(1%水溶液)：4.7

実施例 1

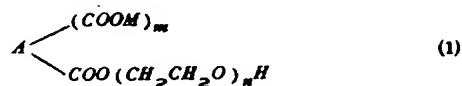
アニオン活性剤として平均炭素鎖長12を有する高級アルコール硫酸エステルソーダ塩を用い、

特開昭54-34307 (2)

る。このためリンを含まないビルダーの開発がなされつつあり多くのビルダーが提案されているが、例えば高分子電解質では生分解性が悪くしかもトリポリリン酸ソーダと同程度の効果を発揮するまでには至っていない。また最近蜜素を含む化合物も報告されているが、蜜素はリンと同様富栄養化源となるので好ましくない。

本発明の目的はリンを含まずかつリン系ビルダーと同等あるいはそれ以上の性能を有するビルダー及びこれを含有する洗剤組成物を提供することにある。

本発明は一般式



(ただし、Aはメチル基又はヒドロキシル基で

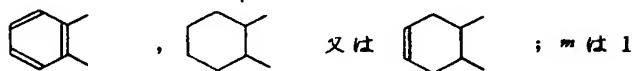
せることも可能となる。更にまた本化合物は生分解性にすぐれ、排水汚染の恐れは全くない。

上記(1)式の化合物は、常法により原料カルボン酸とポリエチレンクリコールとの反応もしくは該カルボン酸とエチレンオキサイドの付加によりカルボン酸ポリエチレンクリコールモノエステルを得、次いで残存するカルボキシル基をアルカリ金属、アンモニア又はアミンにより塩を生成することにより得られる。

原料カルボン酸の代表例としては、コハク酸、マレイイン酸、クルタル酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸及びこれらの酸無水物又は異性体等が挙げられる。

該カルボン酸と反応させるポリエチレンクリコ

置換されもしくは置換されていない炭素数1~3のアルキル又はアルケニルの2~3価の残基、



又は2; nは2~150の整数; Mはアルカリ金属、アンモニア又はアミンを表わす)で示される化合物を含有することを特徴とする洗剤組成物に係わる。

本発明に用いる上記(1)式を有する化合物は洗剤ビルダーとしてトリポリリン酸ソーダ等のリン系ビルダーと同等あるいはそれ以上の性能を有し、単独使用の場合はもとよりリン系ビルダーと併用する場合にもリン系ビルダー単独使用の場合に比しすぐれた効果を示しリン系ビルダーの含有量を減少しうるのみならず、活性剤の配合量を減少さ

一ルは、通常その分子量が80~6000の範囲、好ましくは約200~600の範囲のものを用いる。エチレンオキサイドの付加量も上記に準じて定められる。

本発明に係る上記化合物は、該カルボン酸に親水基であるオキシエチレン基を導入することにより溶解性を増大させると同時に耐硬水性及びビルダー効果を付与させたことに特徴がある。斯くてそれぞれのカルボン酸に応じた親水鎖長を与えることにより、該化合物を液体洗剤に配合した場合該カルボン酸を単にアルカリ金属、アンモニア又はアミンで塩とした化合物に比較し、系の沸点を下げるができる利点もある。又該化合物は重質洗剤及び軽質洗剤のいづれにも適用可能であり、前者の場合にリン酸ソーダ、ケイ酸ソーダ、

Best Available Copy

⑯日本国特許庁

公開特許公報

⑮特許出願公開

昭54-34307

⑯Int. Cl.²
C 11 D 3/20

識別記号

⑯日本分類
19 F 2

庁内整理番号
7419-4H

⑯公開 昭和54年(1979)3月13日

発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

⑯洗剤組成物

⑯特 願 昭52-101949

⑯出 願 昭52(1977)8月24日

⑯發明者 小川康昭

同

京都市伏見区葭島矢倉町13番地
新日本理化株式会社内
横田孝男
京都市伏見区葭島矢倉町13番地
新日本理化株式会社内

⑯發明者 赤染義一

京都市伏見区葭島矢倉町13番地

新日本理化株式会社内

村井孝一

京都市伏見区葭島矢倉町13番地

新日本理化株式会社内

⑯出願人 新日本理化株式会社

京都市伏見区葭島矢倉町13番地

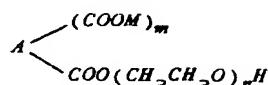
⑯代理人 弁理士 三枝英二 外1名

明細書

発明の名称 洗剤組成物

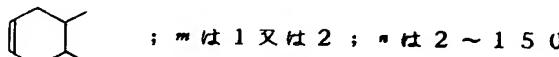
特許請求の範囲

① 一般式



(ただし、Aはメチル基又はヒドロキシル基で置換されもしくは置換されていない炭素数1~3のアルキル又はアルケニルの2~3価

の残基、  ,  又は



の整数；Mはアルカリ金属、アンモニア又はアミンを表わす)

で示される化合物の含有することを特徴とする洗剤組成物。

発明の詳細な説明

本発明は洗剤組成物に関し、更に詳しくはリンを含まない化合物をビルダーとして含有する洗剤組成物に関する。

現在の洗剤は洗浄活性成分の他に、リン系化合物を主体とするビルダーを含有しており、その代表的なものはトリポリリン酸ソーダ、ビロリン酸ソーダ等のキレート力を持つ化合物である。これらの化合物は硬水中の金属イオンと水不溶性の金属塩を形成し、洗浄力が低下するのを防止する作用を有する。しかしながらこれらのリン系ビルダーは洗濯後排水として流した場合、湖沼や河川に流入して藻類の繁殖を促し、富栄養化の原因にな